

(12) NACH DEM VEREINBAR ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Dezember 2003 (24.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/106339 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C01B 33/193, C09C 1/30, C08K 3/36

(74) Gemeinsamer Vertreter: DEGUSSA AG: Intellectual Property Management, PATENTIE-MARKEN, Bau 1042 - PB 15, 45764 Marl (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/06001

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SI, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. Juni 2003 (07.06.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30) Angaben zur Priorität:
102 26 567.4 14. Juni 2002 (14.06.2002) DE
103 22 214.6 16. Mai 2003 (16.05.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): DEGUSSA AG [DE/DE]; Bennigsenplatz 1, 40474 Düsseldorf (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): UHRLANDT, Stefan [DE/US]; 34 Hoagland Drive, Belle Mead, NJ 08502 (US). THOMA, Herbert [DE/DE]; Peterstrasse 57, 53913 Swisttal (DE). BLUME, Anke [DE/DE]; Trierer Strasse 45, 53919 Weilerswist (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Verf. Sears & W C 0,160 in allen Ausgaben
8 FT

WO 03/106339 A1

(54) Title: ALUMINUM-CONTAINING PRECIPITATED SILICIC ACID HAVING AN ADJUSTABLE BET/CTAB RATIO

(54) Bezeichnung: ALUMINIUM-HALTIGE FÄLLUNGSKIESELSÄURE MIT EINSTELLBAREM BET/CTAB-VERHÄLTNIS

(57) Abstract: The invention relates to an aluminum-containing precipitated silicic acid having an adjustable BET/CTAB ratio, to a method for the production and to the use thereof.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Aluminium-haltige Fällungskieselsäure, die ein einstellbares BET/CTAB-Verhältnis aufweist, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

BEST AVAILABLE COPY

Aluminium-haltige Fällungskieselsäure mit einstellbarem BET/CTAB-Verhältnis

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Aluminium-haltige Fällungskieselsäure, die ein einstellbares BET/CTAB-Verhältnis aufweist, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

Der Einsatz von Fällungskieselsäuren in Elastomerenmischungen wie Reifen ist lange bekannt. An Kieselsäuren, die in Reifen eingesetzt werden, werden hohe Anforderungen gestellt. Sie sollen leicht und gut im Kautschuk dispergierbar sein, eine, ggf. in Gegenwart von Kopplungsreagenzien, gute Verbindung mit denen im Kautschuk enthaltenen Polymerkette bzw. den übrigen Füllstoffen eingehen. Neben der Dispergierbarkeit der Kieselsäure sind daher die spezifischen Oberflächen (BET oder CTAB) und die Ölaufnahmekapazität (DBP) wichtig. Die spezifischen Oberflächen sind ein Maß für die gesamte (BET) bzw. die äußere (CTAB) Oberfläche der Kieselsäure, da diese beiden Methoden unterschiedlich große Moleküle als Adsorbat einsetzen. Das Verhältnis dieser beiden Oberflächenkennzahlen (d. h. der Quotient BET/CTAB-Oberfläche) liefert einen Hinweis auf die Porengrößenverteilung der Kieselsäure und die Relation von „gesamter“ zu „äusserer“ Oberfläche der Kieselsäure. Die Oberflächeneigenschaften von Kieselsäuren bestimmen maßgeblich deren mögliche Anwendung, bzw. bestimmte Anwendungen einer Kieselsäure (z. B. Trägersysteme oder Füllstoffe für Elastomerenmischungen) verlangen bestimmte Oberflächeneigenschaften.

So offenbart US 6 013 234 die Herstellung von Fällungskieselsäure mit einer BET- und CTAB-Oberfläche jeweils von 100 bis 350 m²/g. Diese Kieselsäure ist besonders zur Einarbeitung in Elastomerenmischungen geeignet, wobei die BET/CTAB-Verhältnisse zwischen 1 und 1.5 liegen. In EP 0 937 755 werden verschiedene Fällungskieselsäuren offenbart, die eine BET-Oberfläche von ca. 180 bis ca. 430 m²/g und eine CTAB-Oberfläche von ca. 160 bis 340 m²/g besitzen. Diese Kieselsäuren sind besonders als Trägermaterial geeignet und weisen ein BET-zum CTAB-Verhältnis von 1.1 bis 1.3 auf. EP 0 647 591 offenbart eine Fällungskieselsäure, die ein Verhältnis von BET- zu CTAB-Oberfläche von 0.8 bis 1.1 aufweist, wobei diese Oberflächenkennzeichen Absolutwerte von bis zu 350 m²/g annehmen können. In EP 0 643 015 wird eine Fällungskieselsäure, die als Abrasiv- und/oder Verdickungskomponente in Zahnpasten eingesetzt werden kann, vorgestellt, die eine BET-Oberfläche von 10 bis 130 m²/g

und eine CTAB-Oberfläche von 10 bis 70 m²/g, d. h. ein BET- zu CTAB-Verhältnis von ca. 1 bis 5.21 aufweist.

5 Zur Herstellung von Reifen werden häufig Aluminium-haltige Fällungskieselsäuren als Füllstoff eingesetzt.

So offenbart EP 0 983 966 eine Aluminium-haltige Fällungskieselsäure mit den folgenden physikalisch-chemischen Eigenschaften:

BET-Oberfläche	80 – 180 m ² /g
10 CTAB-Oberfläche	80 – 139 m ² /g
DBP-Zahl	100 – 320 g/100 g
Al ₂ O ₃ -Gehalt	< 5 %.

15 Fällungskieselsäuren dieser Art sind hinsichtlich ihrer Verwendung als Elastomerenfüllstoff verbesserungsfähig.

Es wurde gefunden, dass eine Aluminium-haltige Fällungskieselsäure mit einer hohen BET-Oberfläche besonders gut als Füllstoff (z. B. für Reifen) geeignet ist.

20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Fällungskieselsäuren, die

BET-Oberflächen	im Bereich	150 – 400 m ² /g, bevorzugt 190 – 300 m ² /g
CTAB-Oberflächen	im Bereich	140 – 350 m ² /g, bevorzugt 145 – 250 m ² /g; 145 – 200 m ² /g
Al ₂ O ₃ -Gehalte	im Bereich	0.2 – 5 Gew.-%, bevorzugt 1-3 Gew.-%

25 aufweisen.

Die Vorzugsbereiche sind jeweils unabhängig voneinander einstellbar.

Die erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren weisen bevorzugt ein bestimmtes Verhältnis der BET- zu CTAB-Oberfläche auf. Das BET/CTAB-Verhältnis kann in den folgenden Bereichen

30 liegen: 1.0 – 1.6, bevorzugt 1.2 – 1.6.

Weiterhin können die Fällungskieselsäuren durch einen WK-Koeffizient (Verhältnis der

Peakhöhe der Partikelgrößenverteilung der durch Ultraschall nicht abbaubaren Partikel im Größenbereich 1.0 – 100 μm zur Peakhöhe der abgebauten Partikel im Größenbereich < 1.0 μm) von ≤ 3.4 , bevorzugt 0.1 bis 3.4, besonders bevorzugt 0.1 bis 3.0 und /oder durch eine DBP-Aufnahme von 180 – 320 g/100 g gekennzeichnet sein, wobei die Kieselsäuren in einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung eine DBP in den Vorzugsbereichen 200 – 320 g/100g; 250 – 320 g/100 g und 250 – 300 g/100g aufweisen und in einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung eine DBP mit dem Vorzugsbereich 180 – 300 g /100g und 180 – 250 g/100g aufweisen.

- 10 Bekannte Fällungskieselsäure weisen deutlich höhere WK-Koeffizienten und/oder zu anderen Werten verschobene Maxima in den Partikelgrößenverteilungen auf.

Es hat sich gezeigt, dass der WK-Koeffizient ein Maß für die Dispergierbarkeit einer Fällungskieselsäure ist, da er ein Maß für die „Abbaubarkeit“ (=Dispergierbarkeit) der Fällungskieselsäure ist. Es gilt, eine Fällungskieselsäure ist umso leichter dispergierbar, je kleiner der WK-Koeffizient ist, d. h. je mehr Partikel bei der Einarbeitung in Kautschuk abgebaut werden.

- Die BET- oder CTAB-Oberflächen bzw. deren Verhältnis der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäure liegen bevorzugt in den folgenden Bereichen:

BET [m ² /g]	CTAB [m ² /g]	Verhältnis BET/CTAB
195	145	1.34
200	150	1.33
210	149	1.41
280	147	1.90
315	148	2.13
350	150	2.33
370	152	2.43

Die erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren weisen Oberflächeneigenschaften auf, die sie

besonders gut als Füllstoff für Elastomere geeignet machen. Dies kann über die modifizierte Searszahl V_2 , die hier bevorzugt zwischen 5 und 35 ml/5 g, besonders bevorzugt zwischen 20 und 30 ml/5 g liegt, bestimmt werden.

- 5 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Fällungskieselsäure mit einer

- | | | |
|---|------------|-----------------------------|
| BET-Oberfläche | im Bereich | 150 - 400 m ² /g |
| CTAB-Oberfläche | im Bereich | 140 - 350 m ² /g |
| 10 Al ₂ O ₃ -Gehalt | im Bereich | 0.2 - 5 Gew.-%, |
- wobei
- a) eine wässrige Wasserglaslösung vorgelegt wird
 - b) in diese Vorlage unter Rühren bei 55 - 95 °C für 30 - 100 Minuten gleichzeitig Wasserglas und Säuerungsmittel dosiert,
 - 15 c) mit Säuerungsmittel auf einen pH-Wert von ca. 5 angesäuert und
 - d) filtriert und getrocknet wird,
- mit der Maßgabe, dass in den Schritten b) und/oder c) Aluminiumverbindung zugegeben werden.
- 20 Die mit dem Verfahren gemäß der Erfindung hergestellten Kieselsäuren weisen die bereits genannten Vorzugsbereiche für die Parameter BET, CTAB, DBP, Al₂O₃-Gehalt und Sears-Zahl auf.

- Die im Schritt a) vorgelegte Wasserglaslösung kann die gleiche Konzentration wie das in
- 25 Schritt b) verwendete Wasserglas besitzen (z. B. Dichte 1.34 %, 27.4 %, SiO₂, 8.1 % Na₂O). Es können auch verdünnte Lösungen verwendet werden, z. B. 0.5 - 10 % SiO₂ und entsprechend 0.15 % - 3 % Na₂O.

- Die in den Schritten b) und c) zugeführten Komponenten, d. h. Wasserglas und
- 30 Säuerungsmittel können jeweils gleiche oder unterschiedliche Konzentrationen und/oder Zuflußgeschwindigkeiten aufweisen. In einer Verfahrensvariante ist die Konzentration der eingesetzten Komponenten in beiden Schritten gleich, jedoch beträgt die

Zuflußgeschwindigkeit der Komponenten in Schritt c) 125 – 140 % der Zuflußgeschwindigkeit in Schritt b). In einer anderen Variante beträgt die Zuflußgeschwindigkeit in Schritt c) nur 30 – 100, bevorzugt 50 – 80 % der von Schritt b).

- 5 Neben Wasserglas (Natriumsilikat-Lösung) können auch andere Silikate wie Kaliumsilikat verwendet werden. Als Säuerungsmittel kann bevorzugt Schwefelsäure aber es können auch andere Säuerungsmittel wie HCl, HNO₃, H₃PO₄, CH₃COOH, oder CO₂ eingesetzt werden.

Die Zugabe der Aluminiumverbindungen kann in beiden Schritten b) und c), aber auch nur in
10 einem der Schritte b) oder c) jeweils gleich oder unterschiedlich als Feststoff, wässrige Lösung oder als Säuerungsmittel/ Aluminiumverbindung-Mischlösung erfolgen.

Die Aluminiumverbindungen können als wässrige Lösungen von bevorzugt Al₂(SO₄)₃, aber z. B. auch Al(NO₃)₃, AlCl₃ oder Al(OAc)₃ mit einer Konzentration von 50 – 130 g/l, bevorzugt
15 70 – 110 g/l in Wasser eingesetzt werden. Alternativ können Säuerungsmittel/ Aluminiumverbindung-Mischlösungen eingesetzt werden.

Die Filtration und Trocknung der erfindungsgemäßen Kieselsäuren sind dem Fachmann geläufig und können z. B. in den bereits genannten Patentdokumenten nachgelesen werden.
20 Bevorzugt wird erfindungsgemäße Kieselsäure durch eine Kurzzeittrocknung wie z. B. Sprühtrocknung (ggf. im Düsenturm), einem Flash- und/oder Spin-Flash-Trockner getrocknet. Die Sprühtrocknung kann z. B. gemäß US 4 097 771 durchgeführt werden. Hier wird im Düsenturm-Trockner eine Fällungskieselsäure erzeugt, die in Partikelform mit einem mittleren Durchmesser von über 80, insbesondere über 90, besonders bevorzugt über 200 µm erhalten
25 wird.

Nach der Trocknung kann gegebenenfalls eine Vermahlung und/oder eine Granulation mit/ohne einem Walzenkompaktor durchgeführt werden. Hier liegt der mittlere Durchmesser des Endproduktes nach der Granulation bei ≥ 1 mm.

30

Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren können daher z. B. als Füllstoffe in Elastomerenmischungen, vulkanisierbaren Kautschukmischungen, sonstigen Vulkanisaten

insbesondere für Reifen, Batterieseparatoren, Anti-Blocking-Mittel, Mattierungsmittel in Lacken, Papierstrichen, Entschäumen, in Dichtungen, Tastaturpads, Förderbänder und/oder Fensterdichtungen verwendet werden.

- 5 Optional kann die erfindungsgemäße Kieselsäure mit Organosiliziumverbindungen (Silanen) der Formeln I bis III modifiziert werden



oder



in denen bedeuten

B: -SCN, -SH, -SC(O)CH₃, -SC(O)(CH₂)₆CH₃, -Cl, -NH₂, -OC(O)CHCH₂,
-OC(O)C(CH₃)CH₂ (wenn q = 1), oder -S_x- (wenn q = 2),

R und R¹: aliphatischer, olefinischer, aromatischer oder arylaromatischer Rest mit 2 bis 30 C-
15 Atomen, der optional mit den folgenden Gruppen substituiert sein kann: Hydroxy-, Amino-, Alkoholat-, Cyanid-, Thiocyanid-, Halogen-, Sulfonsäure-, Sulfonsäureester-, Thiol-, Benzoessäure-, Benzoessäureester-, Carbonsäure-, Carbonsäureester-, Acrylat-, Methacrylat-, Organosilanrest, wobei R und R¹ eine gleiche oder verschiedene Bedeutung oder Substituierung haben können,

20 n: 0; 1 oder 2,

Alk: einen zweiwertigen unverzweigten oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

m: 0 oder 1,

Ar: einen Arylrest mit 6 bis 12 C-Atomen, bevorzugt 6 C-Atomen, der mit den
25 folgenden Gruppen substituiert sein kann: Hydroxy-, Amino-, Alkoholat-, Cyanid-, Thiocyanid-, Halogen-, Sulfonsäure-, Sulfonsäureester-, Thiol-, Benzoessäure-, Benzoessäureester-, Carbonsäure-, Carbonsäureester-, Organosilanrest,

p: 0 oder 1 mit der Maßgabe, dass p und n nicht gleichzeitig 0 bedeuten,

x: eine Zahl von 2 bis 8,

30 r: 1, 2 oder 3, mit der Maßgabe, dass r + n + m + p = 4,

Alkyl: einen einwertigen unverzweigten oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8

Kohlenstoffatomen,

Alkenyl: einen einwertigen unverzweigten oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen.

5

Auch kann die erfindungsgemäße Kieselsäure mit siliziumorganischen Verbindungen der Zusammensetzung $R^{2}_{4-n}SiX_n$ (mit $n = 1, 2, 3$), $[SiR^2_xX_yO]_z$ (mit $0 \leq x \leq 2$; $0 \leq y \leq 2$; $3 \leq z \leq 10$, mit $x + y = 2$), $[SiR^2_xX_yN]_z$ (mit $0 \leq x \leq 2$; $0 \leq y \leq 2$; $3 \leq z \leq 10$, mit $x + y = 2$), $SiR^2_nX_mOSiR^2_oX_p$ (mit $0 \leq n \leq 3$; $0 \leq m \leq 3$; $0 \leq o \leq 3$; $0 \leq p \leq 3$, mit $n + m = 3$, $o + p = 3$),
 10 $SiR^2_nX_mNSiR^2_oX_p$ (mit $0 \leq n \leq 3$; $0 \leq m \leq 3$; $0 \leq o \leq 3$; $0 \leq p \leq 3$, mit $n + m = 3$, $o + p = 3$),
 $SiR^2_nX_m[SiR^2_xX_yO]_zSiR^2_oX_p$ (mit $0 \leq n \leq 3$; $0 \leq m \leq 3$; $0 \leq x \leq 2$; $0 \leq y \leq 2$; $0 \leq o \leq 3$; $0 \leq p \leq 3$; $1 \leq z \leq 10000$, mit $n + m = 3$, $x + y = 2$, $o + p = 3$) modifiziert werden. Bei diesen Verbindungen kann es sich um lineare, cyclische und verzweigte Silan-, Silazan- und Siloxanverbindungen handeln. Bei R^2 kann es sich um Alkyl- und/oder Arylreste mit 1 bis 20
 15 Kohlenstoffatomen handeln, welche mit funktionellen Gruppen wie der Hydroxygruppe, der Aminogruppe, Polyethern, wie Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, und Halogenidgruppen, wie Fluorid, substituiert sein können. R^2 kann auch Gruppen wie Alkoxy-, Alkenyl-, Alkynyl- und Aryl-Gruppen und schwefelhaltige Gruppen enthalten. Bei X kann es sich um reaktive Gruppen wie Silanol-, Amino-, Thiol-, Halogenid-, Alkoxy-, Alkenyl- und Hydridgruppen
 20 handeln.

Bevorzugt werden lineare Polysiloxane der Zusammensetzung $SiR^2_nX_m[SiR^2_xX_yO]_zSiR^2_oX_p$ (mit $0 \leq n \leq 3$; $0 \leq m \leq 3$; $0 \leq x \leq 2$; $0 \leq y \leq 2$; $0 \leq o \leq 3$; $0 \leq p \leq 3$; $1 \leq z \leq 10000$, mit $n + m = 3$; $x + y = 2$; $o + p = 3$) verwendet, bei welchen R^2 bevorzugt durch eine Methylgruppe
 25 repräsentiert wird.

Besonders bevorzugt werden Polysiloxane der Zusammensetzung $SiR^2_nX_m[SiR^2_xX_yO]_zSiR^2_oX_p$ (mit $0 \leq n \leq 3$; $0 \leq m \leq 1$; $0 \leq x \leq 2$; $0 \leq y \leq 2$; $0 \leq o \leq 3$; $0 \leq p \leq 1$; $1 \leq z \leq 1000$, mit $n + m = 3$, $x + y = 2$, $o + p = 3$) verwendet, bei welchen R^2 bevorzugt durch Methyl repräsentiert wird.

30 Die Modifizierung der optional granulierten, ungranulierten, vermahlenden und/oder unvermahlenden Fällungskieselsäure mit einem oder mehreren der genannten Organosilanen

kann in Mischungen von 0.5 bis 50 Teilen, bezogen auf 100 Teile Fällungskieselsäure, insbesondere 1 bis 15 Teile, bezogen auf 100 Teile Fällungskieselsäure erfolgen, wobei die Reaktion zwischen Fällungskieselsäure und Organosilan während der Mischungsherstellung (in situ) oder außerhalb durch Aufsprühen und anschließendes Tempern der Mischung, durch
5 Mischen des Organosilans und der Kieselsäuresuspension mit anschließender Trocknung und Temperung (zum Beispiel gemäß DE 34 37 473 und DE 196 09 619) oder gemäß des Verfahrens beschrieben in DE 196 09 619 oder DE-PS 40 04 781 durchgeführt werden kann.

Als Organosiliziumverbindungen eignen sich grundsätzlich alle bifunktionellen Silane, die
10 einerseits eine Kopplung zu dem silanolgruppenhaltigen Füllstoff und andererseits eine Kopplung zum Polymer bewerkstelligen können. Übliche verwendete Mengen der Organosiliziumverbindungen sind 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Fällungskieselsäure.

15 Beispiele für diese Organosiliziumverbindungen sind:
Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfid, Bis(3-triethoxysilylpropyl)disulfid, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan, 3-Mercaptopropyltriethoxysilan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan. Weitere Organosiliziumverbindungen sind in WO 99/09036, EP 1 108 231, DE 101 37 809, DE 101 63 945,
20 DE 102 23 658 beschrieben.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann als Silan das Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfid und Bis(3-triethoxysilylpropyl)disulfid eingesetzt werden.

25 Verwendung der erfindungsgemäßen Kieselsäure in Elastomerenmischungen

Die erfindungsgemäße Kieselsäure kann in Elastomerenmischungen, Reifen oder vulkanisierbaren Kautschukmischungen als Verstärkerfüllstoff in Mengen von 5 bis 200 Teilen, bezogen auf 100 Teile Kautschuk als Pulver, Mikroperlen oder Granulat sowohl mit Silanmodifizierung als auch ohne Silanmodifizierung eingemischt werden.

30

Die Zugabe eines oder mehrerer der oben genannten Silane kann zusammen mit den erfindungsgemäßen Kieselsäuren zum Elastomeren erfolgen, wobei die Reaktion zwischen

Füllstoff und Silan während des Mischprozesses bei erhöhten Temperaturen abläuft (in-situ-Modifizierung) oder in bereits vormodifizierter Form (zum Beispiel DE-PS 40 04 781), das heißt, beide Reaktionspartner werden außerhalb der eigentlichen Mischungsherstellung zur Reaktion gebracht.

5

Neben Mischungen, die ausschließlich die erfindungsgemäßen Kieselsäuren, mit und ohne Organosilanen gemäß Formeln I bis III als Füllstoffe enthalten, können die Elastomeren zusätzlich mit einem oder mehreren mehr oder weniger verstärkenden Füllstoffen gefüllt sein. In erster Linie gebräuchlich wäre hier ein Verschnitt zwischen Rußen (zum Beispiel Furnace-, Gas-, Flamm-, Acetylenruße) und den erfindungsgemäßen Kieselsäuren, mit und ohne Silan, aber auch zwischen Naturfüllstoffen, wie zum Beispiel Clays, Kieselkreide, weiteren kommerziellen Kieselsäuren und den erfindungsgemäßen Kieselsäuren.

Das Verschnittverhältnis richtet sich auch hier, wie bei der Dosierung der Organosilane, nach dem zu erzielenden Eigenschaftsbild der fertigen Gummimischung. Ein Verhältnis von 5 - 95 % zwischen den erfindungsgemäßen Kieselsäuren und den anderen oben genannten Füllstoffen ist denkbar und wird in diesem Rahmen auch realisiert.

Neben den erfindungsgemäßen Kieselsäuren, den Organosilanen und anderen Füllstoffen bilden die Elastomere einen weiteren wichtigen Bestandteil der Kautschukmischung. Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren können in allen mit Beschleuniger/Schwefel, aber auch mit Peroxiden, vernetzbaren Elastomeren eingesetzt werden. Zu nennen wären hierbei Elastomere, natürliche und synthetische, ölgestreckt oder nicht, als Einzelpolymer oder Verschnitt (Blend) mit anderen Kautschuken, wie zum Beispiel Naturkautschuke, Butadienkautschuke, Isoprenkautschuke, Butadien-Styrol-Kautschuke, insbesondere SBR, hergestellt mittels des Lösungspolymerisationsverfahrens, Butadien-Acrylnitrilkautschuke, Butylkautschuke, Terpolymere aus Ethylen, Propylen und nicht konjugierte Diene. Ferner kommen für Kautschukgemische mit den genannten Kautschuken die folgenden zusätzlichen Kautschuke in Frage: Carboxylkautschuke, Epoxidkautschuke, Trans-Polypentenamer, halogenierte Butylkautschuke, Kautschuke aus 2-Chlor-Butadien, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Ethylen-Propylen-Copolymere, gegebenenfalls auch chemische Derivate des Naturkautschuks sowie modifizierte Naturkautschuke.

Ebenso bekannt sind die üblichen weiteren Bestandteile wie Weichmacher, Stabilisatoren, Aktivatoren, Pigmente, Alterungsschutzmittel und Verarbeitungshilfsmittel in den üblichen Dosierungen.

- 5 Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren, mit und ohne Silan, finden Einsatz in allen Gummianwendungen, wie zum Beispiel Reifen, Fördergurte, Dichtungen, Keilriemen, Schläuche, Schuhsohlen etc.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Elastomerenmischungen, insbesondere
10 vulkanisierbare Kautschukmischungen, die die erfindungsgemäßen Kieselsäuren in Mengen von 5 bis 200 Teilen, bezogen auf 100 Teile Elastomer bzw. Kautschuk enthalten. Die Einarbeitung dieser Kieselsäure und die Herstellung der dieses Kieselsäure enthaltenden Mischungen erfolgt in der in der Gummiindustrie üblichen Art und Weise auf einem Innenmischer oder Walzwerk. Die Darreichungs- bzw. Einsatzform kann sowohl als Pulver,
15 Mikroperlen oder Granulat erfolgen. Auch hier unterscheiden sich die erfindungsgemäßen Kieselsäuren nicht von den bekannten hellen Füllstoffen.

Zur Erzielung eines guten Wertebildes in einer Polymermischung ist die Dispersion der Fällungskieselsäure in der Matrix, dem Polymer, von entscheidender Bedeutung.

20

Verwendung der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren in Papierstrichen

Heutige Tinten, welche vor allem bei allen Arten des sogenannten Inkjet Drucks und dessen verwandten Verfahren benutzt werden, sind meist von anionischer Natur. Daher ist es bzgl. der Farbmittelfixierung (von Farbstoffen und/oder Pigmenten), der Farbbrillanz, der Druckschärfe
25 und -tiefe von großer Bedeutung, dass die zu bedruckenden Medien an ihrer Oberfläche, bzw. in ihren Oberflächenregionen, Teilchen mit einer zumindest teilweisen kationischen Oberfläche aufweisen.

Kieselsäuren und Silikate werden heute bereits vielfach für o.g. Formulierungen eines Striches
30 (z.B. Papier-, Folienstrich) eingesetzt. Eine Modifikation dieser Kieselsäuren und Silikaten derart, dass an ihrer Oberfläche aktive, d.h. zugängliche, kationische Stellen (Sites) (EP 0 492 263) entstehen, kommt den heutigen Erfordernissen aufgrund der häufig verwendeten

anionischen Farbmittel nach.

Aufgrund des Einflusses der eingebauten Metallionen auf den Brechungsindex können sich weitere Vorteile hinsichtlich der Verwendung in transparenten Medien ergeben, so z. B. bei der
5 Verwendung von Kieselsäuren/Silikaten in Strichen für Folien.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäure, bzw. der durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Fällungskieselsäure als Zusatz bei der Papierherstellung bzw. in Papierstrichen.

10

Insbesondere können erfindungsmäße Fällungskieselsäuren in Papierstrichen von z.B. Inkjet-Papieren und in Strichen für andere bedruckbare Medien, wie z. B. Overheadfolien oder bedruckbare Textilien verwendet werden.

15 Die erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren können nicht nur als getrocknete und gegebenenfalls vermahlene Produkte eingesetzt werden, sondern auch als Dispersionen. Vorteile in der Weiterverarbeitung bzw. Kostenvorteile können vor allem in der Verwendung von dispergierten Filterkuchen der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren für die Anwendung in Papiermasse oder in Strichen von bedruckbaren Medien liegen.

20

Es ist für die Verwendung bei der Papierherstellung möglich, den Dispersionen der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren Hilfsstoffe, die in der Papierindustrie üblich sind, wie z. B. Polyalkohole, Polyvinylalkohol, synthetische oder natürliche Polymere, Pigmente (TiO_2 , Fe-Oxide, Al-Metallfilter), aber auch undotierte Kieselsäuren, d. h. ohne Aluminiumzusatz
25 (Fällungskieselsäuren oder Aerosile) beizumischen.

Die physikalisch/chemischen Daten der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren werden mit den folgenden Methoden bestimmt:

30 BET-Oberfläche Areameter, Fa. Ströhlein, gemäß ISO 5794/Annex D
CTAB-Oberfläche bei pH 9, gemäß Janzen und Kraus in Rubber Chemistry and Technology
44 (1971) 1287

Bestimmung des Feststoffgehalts von Kieselsäuresuspensionen

Die Kieselsäuresuspension (z.B. Speise) wird im IR-Trockner bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Trocknungsverlust besteht im allgemeinen überwiegend aus Wasserfeuchtigkeit und nur aus Spuren anderer flüchtiger Bestandteile.

5

Durchführung:

In eine vorher tarierte Aluminiumschale werden 2.0 g Kieselsäuresuspension eingefüllt und der Deckel der IR-Trockeneinheit (Fa. Mettler, Typ LP 16) geschlossen. Nach Drücken der Starttaste beginnt die Trocknung der Suspension bei 105 °C, die automatisch beendet wird, wenn die Gewichtsabnahme pro Zeiteinheit einen Wert von 2 mg/120 s unterschreitet. Der Trocknungsverlust in % wird vom Gerät bei Anwahl des 0-100%-Modus direkt angezeigt. Die Messung wird als Doppelbestimmung durchgeführt.

Bestimmung der Feuchte von Kieselsäuren

15 Nach dieser Methode werden in Anlehnung an ISO 787-2 die flüchtigen Anteile (im folgenden der Einfachheit halber Feuchte genannt) von Kieselsäure nach 2 stündiger Trocknung bei 105 °C bestimmt. Dieser Trocknungsverlust besteht im allgemeinen überwiegend aus Wasserfeuchtigkeit.

Durchführung

20 In ein trockenes Wägeglas mit Schliffdeckel (Durchmesser 8 cm, Höhe 3 cm) werden 10 g der pulverförmigen, kugelförmigen oder granulären Kieselsäure auf 0.1 mg genau eingewogen (Einwaage E). Die Probe wird bei geöffnetem Deckel 2 h bei 105 ± 2 °C in einem Trockenschrank getrocknet. Anschließend wird das Wägeglas verschlossen und in einem Exsikkatorschrank mit Kieselgel als Trocknungsmittel auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Auswaage A wird gravimetrisch bestimmt.

25

Man bestimmt die Feuchte in % gemäß $(E \text{ in g} - A \text{ in g}) * 100\% / E \text{ in g}$.

Die Messung wird als Doppelbestimmung durchgeführt.

Bestimmung der DBP-Aufnahme

30 Die DBP-Aufnahme (DBP-Zahl), die ein Mass für die Saugfähigkeit der Fällungskieselsäure ist, wird in Anlehnung an die Norm DIN 53601 wie folgt bestimmt:

Durchführung

12.50 g pulverförmige oder kugelförmige Kieselsäure mit 0 – 10 % Feuchtegehalt (gegebenenfalls wird der Feuchtegehalt durch Trocknen bei 105 °C im Trockenschrank eingestellt) werden in die Kneterkammer (Artikel Nummer 279 061) des Brabender-Absorptometer "E" gegeben. Im Falle von Granulaten wird die Siebfraction von 3.15 bis 1 mm (Edelstahlsiebe der Fa. Retsch) verwendet (durch sanftes Drücken der Granulate mit einem Kunststoffspatel durch das Sieb mit 3.15 mm Porenweite). Unter ständigem Mischen (Umlaufgeschwindigkeit der Kneterschaufeln 125 U/min) tropft man bei Raumtemperatur durch den „Dosimaten Brabender T 90/50“ Dibutylphthalat mit einer Geschwindigkeit von 4 ml/min in die Mischung. Das Einmischen erfolgt mit nur geringem Kraftbedarf und wird anhand der Digitalanzeige verfolgt. Gegen Ende der Bestimmung wird das Gemisch pastös, was mittels eines steilen Anstieges des Kraftbedarfs angezeigt wird. Bei einer Anzeige von 600 digits (Drehmoment von 0.6 Nm) wird durch einen elektrischen Kontakt sowohl der Knetter als auch die DBP-Dosierung abgeschaltet. Der Synchronmotor für die DBP-Zufuhr ist mit einem digitalen Zählwerk gekoppelt, so dass der Verbrauch an DBP in ml abgelesen werden kann.

Auswertung

Die DBP-Aufnahme wird in g/100 g angegeben und anhand der folgenden Formel aus dem gemessenen DBP-Verbrauch berechnet. Die Dichte von DBP beträgt bei 20 °C typischer Weise 1.047 g/ml.

$$\text{DBP-Aufnahme in g/100 g} = \text{Verbrauch an DBP in ml} * \text{Dichte des DBP in g/ml} * 100 / 12.5 \text{ g.}$$

25

Die DBP-Aufnahme ist für die wasserfreie, getrocknete Kieselsäure definiert. Bei Verwendung von feuchten Fällungskieselsäuren ist der Wert mittels der folgenden Korrekturtabelle zu korrigieren.

30

Der Korrekturwert entsprechend dem Wassergehalt wird zu dem experimentell bestimmten DBP-Wert addiert; z. B. würde ein Wassergehalt von 5.8 % einen Zuschlag von 33 g/100 g für die DBP-Aufnahme bedeuten.

Korrekturtabelle für Dibutylphthalataufnahme -wasserfrei-

% Wasser	.% Wasser				
	.0	.2	.4	.6	.8
0	0	2	4	5	7
1	9	10	12	13	15
2	16	18	19	20	22
3	23	24	26	27	28
4	28	29	29	30	31
5	31	32	32	33	33
6	34	34	35	35	36
7	36	37	38	38	39
8	39	40	40	41	41
9	42	43	43	44	44
10	45	45	46	46	47

Bestimmung des WK-Koeffizienten: Aggregatgrößenverteilung mittels Laserbeugung

5

Probenvorbereitung

Handelt es sich bei der zu bestimmenden Kieselsäure um ein Granulat, so werden 5 g der granulären Kieselsäure in ein Becherglas gegeben und die grobkörnigen Granulatstücke mit einem Pistill zerdrückt aber nicht gemörsert. 1.00 g der zerdrückten, pulverförmigen oder kugelförmigen Kieselsäure mit 5 ± 1 % Feuchtegehalt (gegebenfalls wird der Feuchtegehalt durch Trocknen bei 105 °C im Trockenschrank oder gleichmäßiges Befeuchten eingestellt), deren Herstellung maximal 10 Tage zurueckliegt, wird in ein 30 ml Zentrifugenglas mit gewölbten Boden (Höhe 7 cm, Ø 3 cm, Tiefe der konvexen Wölbung 1 cm) eingewogen und mit 20.0 ml Dispersionslösung (Hydrophile Kieselsäuren: 20.0 g Natriumhexametaphosphat (Fa. Baker) auf 1000 ml mit entionisiertem Wasser aufgefüllt; Hydrophobe Kieselsäuren: 200.0 ml Ethanol p. A. mit 2.0 ml konzentrierter Ammoniaklösung und 0.50 g Triton X-100 (Fa. Merck) auf 1000 ml mit entionisiertem Wasser aufgefüllt) versetzt. Anschließend wird das Zentrifugenglas in ein doppelwandiges Glaskühlgefäß (80 ml Fassungsvermögen, Höhe 9 cm, Ø 3.4 cm) mit Kühlwasseranschlüssen für Leitungswasser (20 °C) gestellt und die Probe 270 s mit einem Ultraschallfinger (Fa. Bandelin, Typ UW 2200 mit Horn DH 13 G und Diamantteller Ø 13 mm) behandelt. Dazu wird an dem Netzteil (Sonopuls, Fa. Bandelin, Typ HD 2200) des Ultraschallfingers 50 % Power und 80 % Pulse (entspricht 0.8 s Power und 0.2 s Pause) eingestellt. Durch die Wasserkühlung wird eine Erwärmung der Suspension maximal < 8 °C

15
20

sicher gestellt. Bis die Probenzugabe in das Flüssigkeitsmodul des Laserbeugungsgeräts innerhalb von 15 min erfolgt, wird die Suspension mit einem Magnetrührer gerührt, um eventuelle Sedimentation zu verhindern.

5 Durchführung

Vor Beginn der Messung lässt man das Laserbeugungsgerät LS 230 (Fa. Coulter) und das Flüssigkeitsmodul (LS Variable Speed Fluid Module Plus mit integriertem Ultraschallfinger CV 181, Fa. Coulter) 2 h warmlaufen und spült das Modul (Menüleiste „Steuerung/Spülen“) 10 min lang.

- 10 In der Steuerleiste der Gerätesoftware wählt man über dem Menüpunkt „Messungen“ das Dateifenster „Opt. Modell berechnen“ aus und legt die Brechungsindizes in einer .rfd-Datei wie folgt fest: Flüssigkeitsbrechungsindex B. I. Real = 1.332; Material Brechungsindex Real = 1.46; Imaginär = 0.1.

- In dem Dateifenster „Messzyklus“ stellt man die Leistung der Pumpgeschwindigkeit auf 26 %
15 und die Ultraschalleistung des integrierten Ultraschallfingers CV 181 auf 3 ein. Die Punkte Ultraschall „während der Probenzugabe“, „vor jeder Messung 10 Sekunden“ und „während der Messung“ sind zu aktivieren. Zusätzlich wählt man in diesem Dateifenster die folgenden Punkte aus:

- Offsetmessung, Justieren, Hintergrundmessung, Messkonz. einstellen, Probeninfo eingeben,
20 Messinfo eingeben, 2 Messungen starten, Autom. Spülen, Mit PIDS Daten.

Nach Abschluss der Kalibrierungsmessung mit einem LS Size Control G15 Standard (Fa. Coulter) und der Hintergrundmessung, erfolgt die Probenzugabe. Man fügt so lange suspendierte Kieselsäure zu, bis eine Lichtabsorption von 45 – 55 % erreicht ist und das Gerät „OK“ meldet.

- 25 Die Messung erfolgt bei Raumtemperatur mit dem Auswertemodell der oben festgelegten .rfd-Datei. Von jeder Kieselsäureprobe werden drei Doppelbestimmungen von jeweils 60 Sekunden mit einer Wartezeit von 0 Sekunden durchgeführt.

- Aus der Rohdatenkurve berechnet die Software auf Basis der Volumenverteilung unter
30 Berücksichtigung der Mie-Theorie und dem optischen Modell von Fraunhofer die Teilchengrößenverteilung. Typischer Weise findet man eine bimodale Verteilungskurve mit einem Modus A zwischen 0-1 μm (Maximum bei ca. 0.2 μm) und einem Modus B zwischen 1-

100 μm (Maximum bei ca. 5 μm). Gemäß der Figur 1 läßt sich daraus der WK-Koeffizient bestimmen, welcher als Mittelwert aus sechs Einzelmessungen angegeben wird.

Ein wesentlicher Punkt hierbei ist, dass der Energieeintrag durch Ultraschall eine Simulation des Energieeintrags durch mechanische Kräfte in industriellen Mischaggregaten der Reifenindustrie darstellt.

Fig. 1 ist eine schematische Darstellung der für die Berechnung des WK-Koeffizienten nötigen Werte.

10

Die Kurven zeigen im Bereich um 1.0 – 100 μm ein erstes Maximum in der Partikelgrößenverteilung und im Bereich $< 1.0 \mu\text{m}$ ein weiteres Maximum. Der Peak im Bereich 1.0 – 100 μm gibt den Anteil an unzerkleinerten Kieselsäurepartikeln nach der Ultraschallbehandlung an. Diese recht groben Partikel werden in den Kautschukmischungen schlecht dispergiert. Der zweite Peak mit deutlich kleineren Partikelgrößen ($< 1,0 \mu\text{m}$) gibt denjenigen Teil an Partikeln der Kieselsäure an, der während der Ultraschallbehandlung zerkleinert worden ist. Diese sehr kleinen Partikel werden in Kautschukmischungen ausgezeichnet dispergiert.

20 Der WK-Koeffizient ist nun das Verhältnis der Peakhöhe der nicht abbaubaren Partikel (B), deren Maximum im Bereich 1.0 – 100 μm (B') liegt, zur Peakhöhe der abgebauten Partikel (A), deren Maximum im Bereich $< 1.0 \mu\text{m}$ (A') liegt.

Bestimmung der modifizierten Searszahl von Kieselsäuren

25

Durch die Titration von Kieselsäure mit Kaliumhydroxid-Lösung im Bereich von pH 6 bis pH 9 läßt sich die modifizierte Searszahl (im folgenden Searszahl V_2 genannt) als Maß für die Zahl an freien Hydroxyl-Gruppen bestimmen.

Der Bestimmungsmethode liegen die folgenden chemischen Reaktionen zu Grunde, wobei

30 „Si“-OH eine Silanolgruppe symbolisieren soll:



Durchführung

10.00 g einer pulverförmigen, kugelförmigen oder granulären Kieselsäure mit 5 ± 1 % Feuchte werden 60 Sekunden in der IKA-Universalmühle M 20 (550 W; 20 000 U/min) gemahlen. Gegebenenfalls muß der Feuchtegehalt durch Trocknen bei 105 °C im Trockenschrank oder
5 gleichmäßiges Befeuchten eingestellt werden. 2.50 g der so behandelten Kieselsäure werden bei Raumtemperatur in ein 250 ml Titriergefäß eingewogen und mit 60.0 ml Methanol p. A. versetzt. Nach vollständiger Benetzung der Probe werden 40.0 ml entionisiertes Wasser zugegeben und man dispergiert mittels Ultra Turrax T 25 (Rührwelle KV-18G, 18 mm Durchmesser) 30 Sekunden lang bei einer Drehzahl von 18 000 U/min. Mit 100 ml
10 entionisiertem Wasser werden die am Gefäßrand und Rührer anhaftenden Probepartikel in die Suspension gespült und in einem thermostatisiertem Wasserbad auf 25 °C temperiert.

Das pH-Messgerät (Fa. Knick, Typ: 766 pH-Meter Calimatic mit Temperaturfühler) und die pH-Elektrode (Einstabmesskette der Fa. Schott, Typ N7680) werden unter Verwendung von Pufferlösungen (pH 7.00 und 9.00) bei Raumtemperatur kalibriert. Mit dem pH-Meter wird
15 zunächst der Ausgangs-pH-Wert der Suspension bei 25 °C gemessen, danach wird je nach Ergebnis mit Kaliumhydroxid-Lösung (0.1 mol/l) bzw. Salzsäurelösung (0.1 mol/l) der pH-Wert auf 6.00 eingestellt. Der Verbrauch an KOH- bzw. HCl-Lösung in ml bis pH 6.00 entspricht V_1' .

Danach werden 20.0 ml Natriumchlorid-Lösung (250.00 g NaCl p. A. mit entionisiertem
20 Wasser auf 1 l aufgefüllt) zudosiert. Mit 0.1 mol/l KOH wird dann die Titration bis zum pH-Wert 9.00 fortgesetzt. Der Verbrauch an KOH-Lösung in ml bis pH 9.00 entspricht V_2' .

Anschließend werden die Volumen V_1' , bzw. V_2' zunächst auf die theoretische Einwaage von 1 g normiert und mit fünf erweitert, woraus sich V_1 und die Searszahl V_2 in den Einheiten ml/5g ergeben. Die Messungen werden jeweils als Doppelbestimmungen durchgeführt.

25

Beispiele

Beispiel 1

In einem Reaktor aus rostfreiem Edelstahl mit Propellerrührsystem und Doppelmantelheizung
30 werden 51.5 l Wasser sowie 3.8 l Wasserglas (Dichte 1.346 kg/l, 27.4 % SiO₂, 8.1 % Na₂O) vorgelegt.

Anschließend werden unter starken Rühren bei 87 °C für 80 Minuten 8.2 l/h Wasserglas, 0.345

l/h Aluminiumsulfatlösung (110 g/l Al_2O_3) sowie 0.6 l/h Schwefelsäure (96 %, Dichte 1.84 kg/l) zudosiert. Nach Ablauf der vorgegebenen Dosierzeit wird die Förderung von Wasserglas und Aluminiumsulfatlösung gestoppt und die Schwefelsäure weiter zugeführt, bis ein pH (gemessen an auf 20 °C temperierten Suspension) von 5.0 erreicht ist.

- 5 Die erhaltene Suspension wird wie üblich filtriert und mit Wasser gewaschen bis der Gehalt an Natriumsulfat <4 Gew.% beträgt. Der Filterkuchen wird mit wässriger Schwefelsäure und einem Scheraggregat verflüssigt. Die Kieselsäurespeise mit 16 % Feststoffgehalt wird anschließend sprühgetrocknet.

Das erhaltene pulverförmige Produkt weist eine BET-Oberfläche von 195 m^2/g und eine
10 CTAB-Oberfläche von 145 m^2/g , eine DBP-Aufnahme von 306 g/100 g sowie einen WK-Koeffizienten von 1.46 auf. Der Aluminiumoxidgehalt des Endproduktes beträgt 1.0 % und die Searszahl V_2 beträgt 25.7 ml/5 g.

Beispiel 2

- 15 In einem Reaktor aus rostfreiem Edelstahl mit Propellerrührsystem und Doppelmantelheizung werden 51.5 l Wasser sowie 3.8 l Wasserglas (Dichte 1.346 kg/l, 27.4 % SiO_2 , 8.1 % Na_2O) vorgelegt.

Anschließend werden unter starken Rühren bei 85 °C für 80 Minuten 8.2 l/h Wasserglas, 0.865 l/h Aluminiumsulfatlösung (110 g/l Al_2O_3) sowie 0.475 l/h Schwefelsäure (96 %, Dichte 1.84
20 kg/l) zudosiert. Nach Ablauf der vorgegebenen Dosierzeit wird die Förderung von Wasserglas und Aluminiumsulfatlösung gestoppt und die Schwefelsäure weiter zugeführt, bis ein pH (gemessen an auf 20 °C temperierten Suspension) von 5.0 erreicht ist.

Die erhaltene Suspension wird wie üblich filtriert und mit Wasser gewaschen bis der Gehalt an
25 Natriumsulfat <4 Gew.% beträgt. Der Filterkuchen wird mit wässriger Schwefelsäure und einem Scheraggregat verflüssigt. Die Kieselsäurespeise mit 16 % Feststoffgehalt wird anschließend sprühgetrocknet.

Das erhaltene pulverförmige Produkt weist eine BET-Oberfläche von 200 m^2/g und eine
30 CTAB-Oberfläche von 150 m^2/g , eine DBP-Aufnahme von 285 g/100 g sowie einen WK-Koeffizienten von 2.78 auf. Der Aluminiumoxidgehalt des Endproduktes beträgt 2.0 % und die Searszahl V_2 beträgt 23.2 ml/5 g.

Beispiel 3

In einem Reaktor aus rostfreiem Edelstahl mit Propellerrührsystem und Doppelmantelheizung werden 51.5 l Wasser sowie 3.8 l Wasserglas (Dichte 1.346 kg/l, 27.4 % SiO₂, 8.1 % Na₂O) vorgelegt.

- 5 Anschließend werden unter starken Rühren bei 83 °C für 80 Minuten 8.2 l/h Wasserglas, 2.170 l/h Aluminiumsulfatlösung (110 g/l Al₂O₃) sowie 0.185 l/h Schwefelsäure (96 %, Dichte 1.84 kg/l) zudosiert. Nach Ablauf der vorgegebenen Dosierzeit wird die Förderung von Wasserglas und Aluminiumsulfatlösung gestoppt und die Schwefelsäure mit einer Flußrate von 0.475 l/h weiter zugeführt, bis ein pH (gemessen an der auf 20 °C temperierten Suspension) von 5.0
10 erreicht ist.

Die erhaltene Suspension wird wie üblich filtriert und mit Wasser gewaschen bis der Gehalt an Natriumsulfat <4 Gew.% beträgt. Der Filterkuchen wird mit wässriger Schwefelsäure und einem Scheraggregat verflüssigt. Die Kieselsäurespeise mit 18 % Feststoffgehalt wird anschließend sprühgetrocknet.

- 15 Das erhaltene pulverförmige Produkt weist eine BET-Oberfläche von 210 m²/g und eine CTAB-Oberfläche von 149 m²/g, eine DBP-Aufnahme von 247 g/100 g sowie einen WK-Koeffizienten von 3.11 auf. Der Aluminiumoxidgehalt des Endproduktes beträgt 4.5 % und die Searszahl V₂ beträgt 25.7 ml/5 g.

Beispiel 4

In dem nachfolgenden Beispiel werden folgende Stoffe eingesetzt:

Krynox 1712	Styrol-Butadien-Kautschuk auf Basis Emulsionspolymerisation
X 50 S	50:50 Verschnitt aus Si 69 (Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrakisulfan
25	und N 330 (Carbon Black, Handelsprodukt Fa. Degussa AG)
ZnO	Zinkoxid
Stearinsäure	
Naftolen	aromatisches Öl
Lipoxol 4000	Polyethylenglykol
30 Vulkanox 4020	N-(1, 3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin
DPG	Diphenylguanidin
CBS	N-Cyclohexyl-2-benzthiazylsulfenamid

Schwefel

Die erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren werden als Pulver in Vergleich zu der Standard-Kieselsäure Ultrasil VN2 GR (Degussa AG) in einer reinen E-SBR-Mischung (Angaben in phr)

5 eingemischt:

Krynol 1712	137.5
Kieselsäure	50
X 50 S	3
ZnO	3
Stearinsäure	1
Vulkanox 4020	2
Lipoxol 4000	1.5
DPG	1.5
CBS	1.5
Schwefel	2.2

Als Mischaggregat wurde Werner & Pfleiderer 1.5 N-Typ verwendet, bei 45 min^{-1} , bei einer 1:1.11 Friktion, bei einem Stempeldruck von 5.5 bar, einem Leervolumen von 1.6 l, einem Füllgrad von 0.73 und einer Durchflusstemperatur von 90°C . Als Mischvorgang wurde dreistufig gemischt: Stufe 1 0-1 min Polymere, 1-2 min weitere Bestandteile bis auf Beschleuniger und Schwefel, 2 min säubern, 2-5 min mischen und säubern (ab 3 min mischen bei 70 min^{-1}), ausfahren. Anschließend wird die Mischung 24 h bei Raumtemperatur gelagert. Stufe 2: 0-1 min Batch Stufe 1 plastizieren bei 70 min^{-1} und 0.71 Füllgrad, 1-3 min Batchtemperatur von 150°C halten durch Drehzahlvariation, 3 min ausfahren, 4 h bei Raumtemperatur lagern. Stufe 3: 0-2 min Batch Stufe 2, Beschleuniger und Schwefel bei 40 min^{-1} mischen und 50°C Durchflusstemperatur und Füllgrad 0.69, nach 2 min ausfahren und auf Labormischwalzwerk Fell bilden (Durchmesser 20 mm, Länge 450 mm, Durchflusstemperatur 50°C), homogenisieren durch 3*rechts und 3* links einschneiden, 3* bei weitem (3,5 mm) und 3* bei engem (1 mm) Walzenspalt stürzen, Fell ausziehen.

Die Vulkameterprüfung bei 160°C wurde gemäß der DIN 53529/2 bzw. ISO 6502 durchgeführt, Spannungswerte und die Bruchdehnung wurden gemäß DIN 53504 bestimmt, die Shore Härte gemäß DIN 53 505 bei 23°C , der Ball Rebound gemäß ASTM D 5308, der heat build up gemäß ASTM D 623 A (0.175 inch, Hub, 25 min), die MTS Daten gemäß ASTM D

2231-87 (10 Hz, 10% Vorverformung, Ampl. Sweep: 0.15-7 %), der Dispersionskoeffizient mittels einer Oberflächentopographie bestimmt [A. Wehmeier, „Filler Dispersion Analysis by Topography Measurements“, Technical Report TR 820, Degussa AG, Applied Technology Advanced Fillers].

5

		Ultrasil VN2 GR	erfindungsgemäße KS, Beispiel 1	erfindungsgemäße KS, Beispiel 2
<i>ML(1+4) at 100°C; 2.Stu</i>	[ME]	51	52	56
<i>MDR: 160°C; 0.5°</i>				
t 90%	[min]	9.9	9.6	9.8
t 80% - t 20%	[min]	2.7	2.6	2.6
Vulkanisatdaten				
Modul 100%	[MPa]	1.1	1.3	1.3
Modul 300%	[MPa]	4.6	5.3	5
Bruchdehnung	[%]	470	450	420
<i>Shore-A-Härte</i>	[SH]	52	52	52
<i>Ball-Rebound, 0°C</i>	[%]	19.3	19.5	20.5
<i>Ball-Rebound, 60°C</i>	[%]	65	65.4	67.8
<i>Goodrich-Flexometer, 0.225inch, 25min, RT</i>				
Heat Build Up	[°C]	79	79	79
Permanent Set	[%]	1.8	1.7	1.7
<i>MTS, 16Hz, 50N +/- 25N</i>				
E*, 0°C	[MPa]	7.7	8.4	8.3
E*, 60°C	[MPa]	5.0	5.2	5.2
tan d, 0°C	[-]	0.282	0.277	0.263
tan d, 60°C	[-]	0.100	0.102	0.100
<i>Dispersion, Topographie</i>				
Peakfläche	[%]	3.9	1.8	2.6

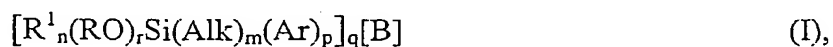
Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren 1 und 2 führen gegenüber der Standardkieselsäure Ultrasil VN2 GR zu höheren Moduliwerten, höheren Bruchdehnungen, höheren E* Werten und einer deutlich verbesserten Dispersion (was einem besseren Abriebverhalten entspricht). Außerdem weisen beide erfindungsgemäße Kieselsäuren einen trotz der im Vergleich zu Ultrasil VN2 GR höheren Oberfläche gleich hohen heat build up auf. Dies entspricht einer gleich guten Erwärmung unter dynamischer Beanspruchung, woraus sich eine gleich hohe Lebensdauer der Elastomermischung unter Beanspruchung ableiten lässt.

10

Patentansprüche:

- 1 Fällungskieselsäure, gekennzeichnet durch
- | | |
|--|-----------------------------|
| BET-Oberflächen | 150 - 400 m ² /g |
| 5 CTAB-Oberflächen | 140 - 350 m ² /g |
| Al ₂ O ₃ -Gehalt | 0.2 - 5 Gew.-%. |
2. Fällungskieselsäure nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
- 10 dass die Fällungskieselsäuren eine DBP-Aufnahme von 180 bis 320 g/100 g aufweisen.
3. Fällungskieselsäure nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Fällungskieselsäuren ein Verhältnis von BET/CTAB-Oberflächen von 1.0 bis 1.6
- 15 aufweisen.
4. Fällungskieselsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Fällungskieselsäuren eine modifizierte Searszahl V₂ von 5 bis 35 ml/5 g
- 20 aufweisen.
5. Fällungskieselsäure nach den Ansprüchen 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass ihre Oberfläche mit Organosilanen der Formeln

25



oder



30

modifiziert sind, in denen bedeuten

B: -SCN, -SH, -SC(O)CH₃, -SC(O)(CH₂)₆CH₃, -Cl, -NH₂, -OC(O)CHCH₂,

-OC(O)C(CH₃)CH₂ (wenn q = 1), oder -S_x- (wenn q = 2),

R und R¹: aliphatischer, olefinischer, aromatischer oder arylaromatischer Rest mit 2 bis 30 C-Atomen, der optional mit den folgenden Gruppen substituiert sein kann: Hydroxy-, Amino-, Alkoholat-, Cyanid-, Thiocyanid-, Halogen-, Sulfonsäure-, Sulfonsäureester-, Thiol-, Benzoesäure-, Benzoesäureester-, Carbonsäure-, Carbonsäureester-, Acrylat-, Methacrylat-, Organosilanrest, wobei R und R¹ eine gleiche oder verschiedene Bedeutung oder Substituierung haben können,

n: 0; 1 oder 2,

Alk: einen zweiwertigen unverzweigten oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

m: 0 oder 1,

Ar: einen Arylrest mit 6 bis 12 C-Atomen, bevorzugt 6 C-Atomen, der mit den folgenden Gruppen substituiert sein kann: Hydroxy-, Amino-, Alkoholat-, Cyanid-, Thiocyanid-, Halogen-, Sulfonsäure-, Sulfonsäureester-, Thiol-, Benzoesäure-, Benzoesäureester-, Carbonsäure-, Carbonsäureester-, Organosilanrest,

p: 0 oder 1 mit der Maßgabe, dass p und n nicht gleichzeitig 0 bedeuten,

x: eine Zahl von 2 bis 8,

r: 1, 2 oder 3, mit der Maßgabe, dass r + n + m + p = 4

Alkyl: einen einwertigen unverzweigten oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis Kohlenstoffatomen,

Alkenyl: einen einwertigen unverzweigten oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen.

6. Verfahren zur Herstellung einer Fällungskieselsäure mit

BET-Oberflächen im Bereich 150 - 400 m²/g

CTAB-Oberflächen im Bereich 140 - 350 m²/g

Al₂O₃-Gehalt im Bereich 0.2 - 5 Gew.-%,

wobei

a) eine wässrige Wasserglaslösung vorgelegt wird

- b) in diese Vorlage unter Rühren bei 55 bis 95 °C für 30 bis 100 Minuten gleichzeitig Wasserglas und Schwefelsäure dosiert,
c) mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert von ca. 5 angesäuert und
d) filtriert und getrocknet wird,
5 mit der Maßgabe, dass in den Schritten b) und/oder c) Aluminiumverbindungen zugegeben werden.
7. Verfahren nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
10 dass die in den Schritten b) und c) zugeführten Komponenten jeweils eine gleiche oder unterschiedliche Konzentration aufweisen.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7,
dadurch gekennzeichnet,
15 dass die in den Schritten b) und c) zugeführten Komponenten jeweils eine gleiche oder unterschiedliche Zulaufgeschwindigkeit aufweisen.
9. Verfahren nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet,
20 dass bei gleicher Konzentration der Komponenten in den Schritten b) und c) die Zulaufgeschwindigkeit in Schritt c) 110 bis 200 % der Zulaufgeschwindigkeit in Schritt b) beträgt.
10. Verfahren nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet,
25 dass bei gleicher Konzentration der Komponenten in den Schritten b) und c) die Zulaufgeschwindigkeiten in Schritt c) 50 bis 100 % der Zulaufgeschwindigkeit in Schritt b) beträgt.
- 30 11. Verfahren nach Anspruch 7 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Trocknung durch Spin-flash, Düsenturm oder Sprühtrocknung und/oder

Granulation mit/ohne Walzenkompaktor durchgeführt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11,
dadurch gekennzeichnet,
5 dass man die Fällungskieselsäuren mit Organosilanen der Formeln I bis III in Mischungen von 0.5 bis 50 Teilen, bezogen auf 100 Teile Fällungskieselsäure, insbesondere 1 bis 15 Teile, bezogen auf 100 Teile Fällungskieselsäure modifiziert, wobei die Reaktion zwischen Fällungskieselsäure und Organosilan während der Mischungsherstellung (in situ) oder
außerhalb durch Aufsprühen und anschließendes Tempern der Mischung oder durch
10 Mischen des Silans und der Kieselsäuresuspension mit anschließender Trocknung und Temperung durchgeführt wird.
13. Vulkanisierbare Kautschukmischungen und Vulkanisate, die die Fällungskieselsäure gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 enthalten.
15
14. Reifen, enthaltend Fällungskieselsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 6.
15. Verwendung der Kieselsäure gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 in Batterieseparatoren, Anti-Blocking-Mittel, Mattierungsmittel in Lacken, Papierstrichen oder Entschäumer, in
20 Dichtungen, Tastaturpads, Förderbänder und Fensterdichtungen.

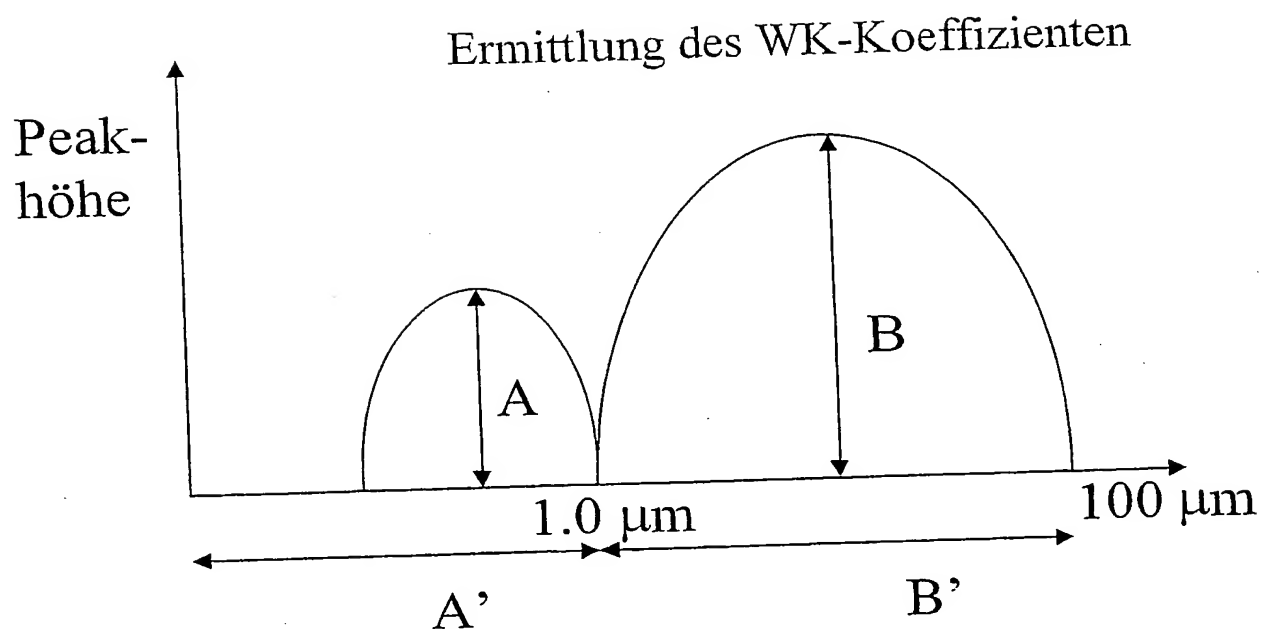


Fig. 1

$$WK = \frac{\text{Peakhöhe der nicht abbaubaren Partikel (B)}}{\text{Peakhöhe der abgebauten Partikel (A)}}$$

5 A' = Bereich von 0 bis < 1.0 μm

 B' = Bereich 1.0 μm – 100 μm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/06001

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C01B33/193 C09C1/30 C08K3/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 983 966 A (DEGUSSA) 8 March 2000 (2000-03-08) cited in the application page 5, line 18 -page 7, line 58 page 8, line 33-37 examples	1-15
X	US 5 800 608 A (BOMAL YVES ET AL) 1 September 1998 (1998-09-01) column 2, line 67 -column 5, line 67 column 6, line 44-67 column 8, line 11-50 table 1	1,3,6,7, 11,13

	---/---	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 September 2003

Date of mailing of the international search report

11/09/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Besana, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/06001

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 02 051749 A (VALERO REMI ;CHEVALLIER YVONICK (FR); RHONE POULENC CHIMIE (FR)) 4 July 2002 (2002-07-04) page 3, line 19 -page 4, line 29 examples -----	1, 3, 6, 7, 11, 13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/06001

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0983966	A	08-03-2000	DE 19840153 A1	20-04-2000
			BR 9904037 A	05-09-2000
			DE 59900400 D1	13-12-2001
			EP 0983966 A1	08-03-2000
			ES 2165718 T3	16-03-2002
			JP 2000072434 A	07-03-2000
			KR 2000022875 A	25-04-2000
			TW 461874 B	01-11-2001
			US 6268424 B1	31-07-2001
US 5800608	A	01-09-1998	FR 2732328 A1	04-10-1996
			AT 188952 T	15-02-2000
			AU 709789 B2	09-09-1999
			AU 5338196 A	16-10-1996
			BR 9606286 A	23-09-1997
			CA 2191486 A1	03-10-1996
			CN 1152295 A , B	18-06-1997
			DE 69606244 D1	24-02-2000
			DE 69606244 T2	10-08-2000
			EP 0762993 A1	19-03-1997
			ES 2144233 T3	01-06-2000
			WO 9630304 A1	03-10-1996
			GR 3032920 T3	31-07-2000
			JP 3304097 B2	22-07-2002
			JP 10504012 T	14-04-1998
			KR 244062 B1	01-02-2000
			PL 317376 A1	01-04-1997
			PT 762993 T	31-05-2000
			RU 2129985 C1	10-05-1999
			TR 970244 T1	21-03-1997
WO 02051749	A	04-07-2002	FR 2818631 A1	28-06-2002
			WO 02051749 A1	04-07-2002

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C01B33/193 C09C1/30 C08K3/36

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 983 966 A (DEGUSSA) 8. März 2000 (2000-03-08) in der Anmeldung erwähnt Seite 5, Zeile 18 -Seite 7, Zeile 58 Seite 8, Zeile 33-37 Beispiele	1-15
X	US 5 800 608 A (BOMAL YVES ET AL) 1. September 1998 (1998-09-01) Spalte 2, Zeile 67 -Spalte 5, Zeile 67 Spalte 6, Zeile 44-67 Spalte 8, Zeile 11-50 Tabelle 1	1,3,6,7, 11,13



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E ältestes Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

g Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. September 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11/09/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Besana, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 02 051749 A (VALERO REMI ;CHEVALLIER YVONICK (FR); RHONE POULENC CHIMIE (FR)) 4. Juli 2002 (2002-07-04) Seite 3, Zeile 19 -Seite 4, Zeile 29 Beispiele -----	1,3,6,7, 11,13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/06001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0983966 A	08-03-2000	DE 19840153 A1	20-04-2000
		BR 9904037 A	05-09-2000
		DE 59900400 D1	13-12-2001
		EP 0983966 A1	08-03-2000
		ES 2165718 T3	16-03-2002
		JP 2000072434 A	07-03-2000
		KR 2000022875 A	25-04-2000
		TW 461874 B	01-11-2001
		US 6268424 B1	31-07-2001
US 5800608 A	01-09-1998	FR 2732328 A1	04-10-1996
		AT 188952 T	15-02-2000
		AU 709789 B2	09-09-1999
		AU 5338196 A	16-10-1996
		BR 9606286 A	23-09-1997
		CA 2191486 A1	03-10-1996
		CN 1152295 A ,B	18-06-1997
		DE 69606244 D1	24-02-2000
		DE 69606244 T2	10-08-2000
		EP 0762993 A1	19-03-1997
		ES 2144233 T3	01-06-2000
		WO 9630304 A1	03-10-1996
		GR 3032920 T3	31-07-2000
		JP 3304097 B2	22-07-2002
		JP 10504012 T	14-04-1998
		KR 244062 B1	01-02-2000
		PL 317376 A1	01-04-1997
		PT 762993 T	31-05-2000
		RU 2129985 C1	10-05-1999
		TR 970244 T1	21-03-1997
WO 02051749 A	04-07-2002	FR 2818631 A1	28-06-2002
		WO 02051749 A1	04-07-2002

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)